

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-020515

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

(21)Application number : 08-173526

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 03.07.1996

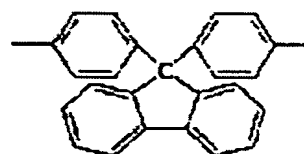
(72)Inventor : YOKOTA SABURO

(54) ELECTROPHOTGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor superior in film strength and in electric characteristics in positive charging and good in repetition characteristics by incorporating a polycarbonate resin and a polyester resin having a biphenylfluorene structure in its main chain.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer comprising at least a charge generating material and a charge transfer material and a binder resin in the same layer on a conductive substrate, and the binder resin contains the polycarbonate resin and the polyester resin having, in its main chain, the biphenylfluorene structure represented by the formula in which each H atom on the aromatic ring may be substituted by an optional group. The conductive substrate to be used for the photoreceptor is made of aluminum or copper or the like and an azo type pigment and a quinone type pigment and the like are used for the charge generating material, and a positive hole transfer material and/or an electron transfer material are used for the charge transfer material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-20515

(43)公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 5/05

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

F 1

G 0 3 G 5/05

技術表示箇所

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-173526

(71)出願人

000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(22)出願日

平成8年(1996)7月3日

(72)発明者

横田 三郎

埼玉県岩槻市加倉4-25-26

(74)代理人

弁護士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 電子写真用感光体

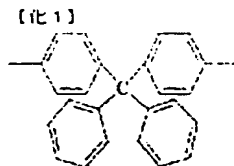
(57)【要約】

【課題】 被膜強度に優れ、かつ正帯電使用時における電気特性的に好ましい性能を有する電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に電荷発生材料、電荷輸送材料、及び結着樹脂を同一の層内に含有する感光層を形成して成る電子写真用感光体において、感光層を形成する結着樹脂が、(1)ポリカーボネート系樹脂及び(2)主鎖中に特定構造のビフェニルフルオレン骨格を有するポリエステル系樹脂を含有する電子写真用感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性基体上に、少なくとも電荷発生材料、電荷輸送材料、及び結着樹脂を同一の層内に含有する感光層を有する電子写真感光体において、結着樹脂が、(1) ポリカーボネート系樹脂、及び(2) 主鎖中に、一般式(1)



(式中、芳香環上の水素原子は任意の置換基で置換されていても良い。)のビフェニルフルオレン骨格を有するポリエステル系樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 結着樹脂が、ポリカーボネート系樹脂 100重量部に対し、主鎖中に一般式(1)で表わされるビフェニルフルオレン骨格を有するポリエステル系樹脂を5～100重量部の範囲で含有する請求項 1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関し、更に詳しくは、生産性に優れ、耐久性が良好で、かつ電気的に優れた特性を有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子写真感光体は、導電性基体上に光導電性の材料からなる感光層を形成することにより構成されているが、感光層としては、電荷発生層と電荷輸送層からなる機能分離型の積層型電子写真感光体が用いられることが多い。

【0003】電子写真用有機感光体の発展の経緯を辿てみると、有機化合物として最初に実用化されたポリ-N-ビニルカルbazol/トリニトロフルオレン錯体による単層型電子写真感光体(米国特許第3,484,237号明細書)、米国特許第3,397,086号明細書に開示されたフタロシアニン/樹脂分散型電子写真感光体、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス」(Journal of Applied Physics)第49巻第11号第5543～5564頁(1978年)等)に開示されたチアピリリウム塩とポリカーボネート樹脂との共結晶にトリフェニルメタン系電荷輸送材を併用した電子写真感光体等に見られるように、当初は、種々の単層構成の電子写真感光体による開発が専ら行われてきた。しかしながら、これら単層型電子写真感光体は、塗布工程が単純である、正帯電で利用できる等の利点はあるものの、反面、材料面の制約が多い、感度、耐久性が不十分である等の問題があり、その後、これらの問題

が改善しにくい電荷発生層と電荷輸送層からなる積層型電子写真感光体とその利点から広く普及するに当たって、現在では殆ど実用化されていない。

【0004】しかしながら、一般の積層型の電子写真感光体の層構成は、通常1μm以下の薄層の電荷発生層の上に、比較的厚い層からなる電荷輸送層を積層したものであり、電荷発生層の薄層形成の難しさが収率を落とす要因となっている。また、電荷輸送層に用いる電荷輸送材料としては正孔輸送性の材料を用いることが、その化合物の豊富さ、電圧、安定性、材料としての安定性等の理由から一般的であるので、このような積層型電子写真感光体は必然的に負帯電でしか感度を発現できないものである。

【0005】近年、電子写真プロセスにおけるマイナスコロナ放電から生ずる有害なオゾンが環境上問題となり、オゾンの発生量の少ないプラスコロナで利用可能な正帯電型電子写真感光体の実用化が望まれている。また正帯電型電子写真感光体は、従来から用いられているa-Se、a-Si等の無機感光体と極性が同じため、多くの周辺部材を共用できる利点も存在する。

【0006】このような正帯電型電子写真感光体の実現に対する要求に対して、旧来の単層型電子写真感光体が、正帯電で利用できる点や、その単純な層構成等の利点から再評価されるようになってきている。そこで、再度実用的な単層型電子写真感光体を実現しようとする試みが活発に行われるようになってきているが、未だ要求に充分応え得るものは実現されていないのが現状である。

【0007】例えば、特開昭54-16333号公報には、フタロシアニンの如き電荷発生材料を、オキサジアゾールの如き正孔輸送材料とジニトロフルオレンの如き電荷輸送材料と一緒に結着樹脂中に分散してなる感光層を導電性支持体の上に設けた単層型の電子写真感光体が開示されている。この種の電子写真感光体は、従来のフタロシアニン/樹脂分散系の単層型電子写真感光体のように電荷発生と電荷輸送との機能を同一の材料が行なう構成とは異なり、電荷輸送と電荷発生の機能をそれぞれ異なる材料に受け負わせるものであるから、電荷発生材料の濃度を従来に比べ、大幅に低減することができる利点があった。しかしながら、同公報に記載の電子写真感光体の感光層に使用されている結着樹脂は、一般的なポリエステル系樹脂であり、このような構成の電子写真感光体は、帯電能、感度が不十分であり、また樹脂自体の強度が弱く、実用上の耐擦性が十分得られないという問題点があった。

【0008】そこで、このような構成の電子写真感光体に用いられる樹脂として、その強度、電気的な特性からポリカーボネート系樹脂を用いることによって、優れた強度と電気特性が得られることが、特開平2-7059号公報等に開示されている。しかしながら、ポリカー

【0021】感光層に使用可能な正孔輸送材料として、低分子化合物では、例えば、ビレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、オキサゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾリン系、アリールアミン系、アリールメタン系、ベンジジン系、チアゾール系、スチルベン系、フタジエン系等の化合物が挙げられる。また、高分子化合

物としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアンスラセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げられる。

【0022】電子伝送材料としては、例えば、ベンゾキノリン系、テトラシアノエチレン系、テトラシアノキノジメタン系、フルオレノン系、キサントン系、フェナントラキノリン系、無水フタル酸系、ジフェノキノリン系等の有機化合物や、アモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレン-テルル合金、碲化カドミウム、碲化アンチモン、酸化亜鉛、碲化亜鉛等の無機材料が挙げられる。

【0023】本発明の電子写真用感光体で使用する電荷伝送材料は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

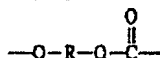
【0024】感光層中の電荷伝送材料の割合は、使用する電荷伝送材料の伝送能によって異なるが、低分子化合物の場合、感光層の総重量に対して、10~60重量%の範囲が好ましい。10重量%よりも少ない場合、電荷伝送能が不十分となるため、感度が不足して、残留電位が大きくなる傾向にあるので好ましくなく、また、60重量%よりも多い場合、感光層中の樹脂の含有量が小さくなるので、感光層の機械的強度が低下する傾向にあるので、好ましくない。

【0025】本発明の電子写真用感光体の感光層に用いる結着樹脂には、ポリカーボネート系樹脂、及び主鎖中にビフェニルフルオレン骨格を有するポリエステル系樹脂が用いられる。

【0026】ここでポリカーボネート系樹脂とは、主鎖中に炭酸エステル結合を有する重合体の総称であり、一般式(2)

【0027】

【化3】

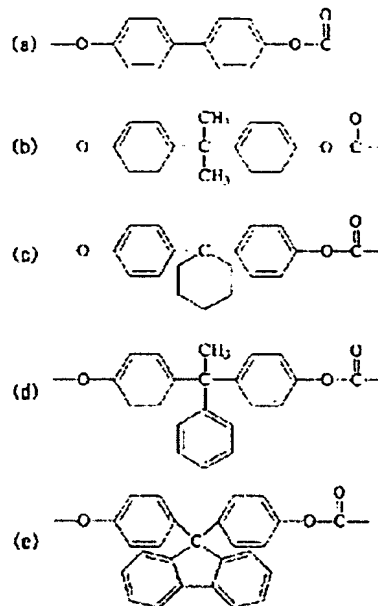


【0028】で表わされる構造単位を有する線状高分子化合物を意味する。ここでRは任意のジオール成分であ

るが、本発明の電子写真用感光体の結着樹脂として特に好適なものの構造単位の例を以下に挙げる。

【0029】

【化4】

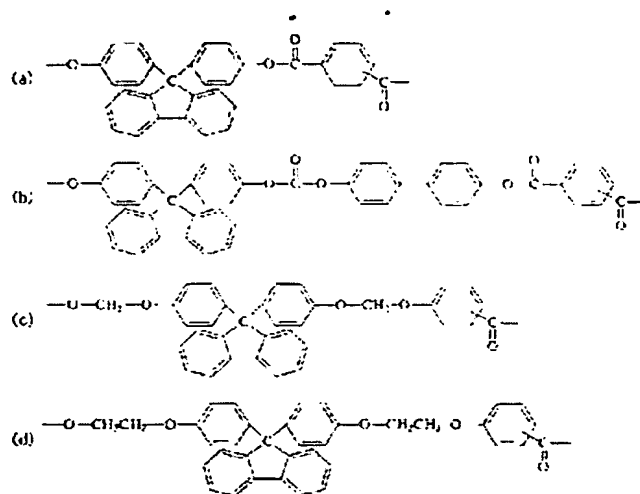


【0030】本発明の電子写真用感光体で使用するポリカーボネート系樹脂の構造単位は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、或いは2種類以上の混合、乃至は共重合体として用いることもできる。

【0031】また、ポリエステル系樹脂とは、主鎖中にエステル結合を有する重合体の総称であるが、本発明の電子写真用感光体に用いられるポリエステル系樹脂としては、特に上記エステル部が芳香族ジカルボン酸のエステルであるものが好適に用いられる。本発明の電子写真用感光体の結着樹脂として特に好適なものの構造単位の例を以下に挙げる。

【0032】

【化5】



【0033】本発明の電子写真用感光体で使用するポリエステル系樹脂の構造単位は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、或いは2種類以上の混合、乃至は共重合体として用いることもできる。

【0034】このようなポリエステル系樹脂は、ジオール成分であるビスフェニルフルオレン化合物と芳香族ジカルボン酸との縮合反応により製造することができる。また、このようなポリエステル系樹脂の市販品としては、例えば、イソノヴァ社製の「ISARYL」、鐘紡社製の「O-PET」等が挙げられる。

【0035】ポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂の混合する割合は、ポリカーボネート系樹脂100重量部に対して、ポリエステル系樹脂が5～100重量部の範囲が好ましい。ポリエステル系樹脂の使用割合がこの範囲よりも小さい場合、接着性、強度等の混合による効果が得られ難くなる傾向にあるので、好ましくない。また、ポリエステル系樹脂の使用割合がこの範囲よりも大きい場合、電気的特性が低下する傾向にあるので、好ましくない。

【0036】また、これらの結着樹脂と共に、分散安定剤、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を使用することもできる。

【0037】可塑剤としては、例えば、ビスフェニル、塩化ビスフェニル、ターフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルオクタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。

【0038】表面改質剤としては、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0039】酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等の酸化防止剤が

挙げられる。

【0040】光劣化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0041】感光層を浸漬塗工によって形成する場合、上記の電荷発生材料、電荷輸送材料等を結着樹脂と混合して溶剤に溶解乃至分散した塗料を用いる。溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド及びスルホン類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族類などが挙げられる。

【0042】

【作用】本発明の電子写真用感光体に使用する電荷輸送材料は結着樹脂中に固溶体として含有されているから、この電荷輸送材料／樹脂固溶体はそれ自体が、あたかも固有の電荷輸送性の高分子化合物であるかのように作用することになる。一方、電荷発生材料はこの電荷輸送材料／樹脂固溶体中に分散されているため、積層型電子写真用感光体の場合と比べて、電荷発生材料と電荷輸送材料／樹脂との接触面積は桁外れに大きくなっている。そのため電荷発生材料と電荷輸送材料／樹脂界面における電荷の注入過程が感光体特性に極めて大きい影響を持つことになる。即ち、結着樹脂と電荷発生材料との電気的な親和性は、本発明の電子写真用感光体において特性上極めて重要な意味を持つことが明らかである。

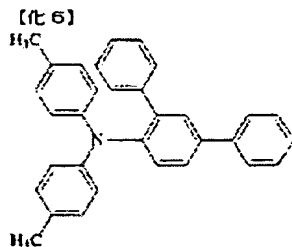
【0043】ポリカーボネート系樹脂は、他の接着性の良好な樹脂をブレンドすることによって接着性を向上させることも可能であるが、本発明のような構成の電子写真感光体においては、これによって通常、大幅な電気特性の劣化が生じることになる。この原因は、ポリカーボネート系樹脂が一般的に他の樹脂との相溶性が不良であるため、前記電荷輸送材料／樹脂固溶体中に電氣的に不連続な微少領域が生じ、電荷発生材料との電氣的親和性を落としているためと推測される。

【0044】本発明の電子写真感光体では、このような構成の電子写真感光体において、ビフェニルフルオレン骨格を主鎖中に持つポリエステル系樹脂の持つ優れた接着性、機械的強度と、ポリカーボネート系樹脂の優れた電気特性が、両者の混合によって、双方の長所を損なうことなく、最も良好な感光体特性を遂出したことに大きな特徴がある。本発明の電子写真感光体における2種類の樹脂の組み合わせは、一般に相溶性が不良であるポリカーボネート系樹脂とポリエステル系樹脂の組み合わせにおいて、ビフェニルフルオレン骨格を持つポリエステルが特異的にポリカーボネート系樹脂と良好な相溶性を示すことから、優れた特性を発現しているものと考えられる。

【0045】【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、これにより本発明が実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における「部」は「重量部」を示す。

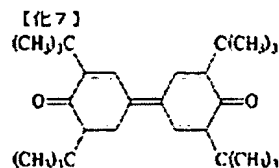
【0046】（実施例1）α型チタニルフタロシアニン 0.3部、式

【0047】



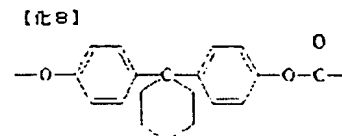
【0048】で表わされるアリールアミン化合物9部、式

【0049】



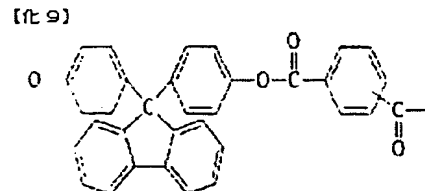
【0050】で表わされるジフェノキノン系化合物3部、式

【0051】



【0052】で表わされる構造単位からなるポリカーボネート系樹脂（三菱瓦斯化学社製の「ユーピロンZ-200」）7部及び式

【0053】

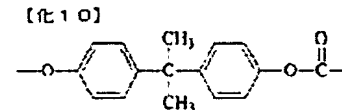


【0054】で表わされる構造単位からなるポリエステル系樹脂（イソノヴァ社製の「ISARYL-25L」）7部をクロロホルム76部に溶解し、振動ミルを用いて分散させて、感光層用の塗料を作成した。

【0055】この塗料を用いて、厚さ0.3mmのアルミニウム板の上に、乾燥後の膜厚が20μmと成るように塗布した後、乾燥させて、感光層を形成し、板状の電子写真感光体を得た。

【0056】（実施例2）実施例1において、ポリカーボネート系樹脂「ユーピロンZ-200」に代えて、式

【0057】

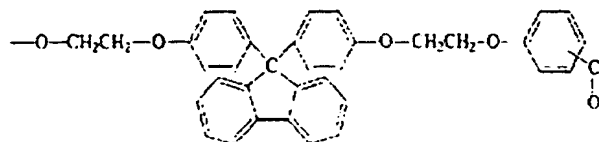


【0058】で表わされる構造単位からなる高分子化合物（帝人化成社製の「バンライトC-1400」）を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を得た。

【0059】（実施例3）実施例1において、ポリエステル系樹脂「ISARYL-25L」に代えて、式

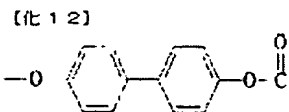
【0060】

【化11】

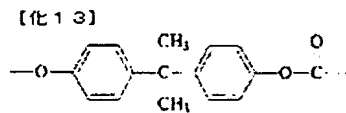


【0061】で表わされる構造単位とエチレンテレフタレートとの共重合体（鐘紡社製の「O-PET」）を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0062】（実施例4）ポリカーボネート系樹脂「ユーピロンZ-200」に代えて、式【0063】



【0064】で表わされる構造単位と式【0065】



【0066】で表わされる構造単位から成る共重合体（出光石油化学社製の「BPPC」）を用いた以外は、実施例3と同様にして電子写真用感光体を得た。

【0067】（比較例1）実施例1において、ポリエステル系樹脂を用いないで、ポリカーボネート系樹脂の使用量を14部とした以外は、同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0068】（比較例2）実施例1において、ポリカー

ボネート系樹脂を用いないで、ポリエステル系樹脂の使用量を14部とした以外は、同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0069】（比較例3）実施例2において、ポリカーボネート系樹脂の使用割合を12部とし、ポリエステル系樹脂「ISARYL-25L」に代えて、一般の熱可塑性飽和ポリエステル系樹脂（東洋紡績社製の「バイロン200」）2部を使用した以外は、実施例2と同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0070】（比較例4）実施例1において、ポリカーボネート系樹脂及びポリエステル系樹脂に代えて、アクリル樹脂（三菱レイヨン社製の「ダイナールBR-80」）14部を用いた以外は、実施例1と同様にして、電子写真用感光体を得た。

【0071】（接着特性）各実施例及び各比較例で得た電子写真用感光体の塗膜への接着強度を評価するために、JIS法に準拠した剥離強度試験を実施した。測定方法はJIS-K5400に準拠した方法により、クロスカット試験を行い、更にニチバン社製の「セロテープ」（セロファン粘着テープ）による剥離試験を行い、100個のまづ目の残存数により評価を行った。その結果を表1に示した。

【0072】

【表1】

	クロスカット試験	テープ剥離試験
実施例1	100/100	100/100
実施例2	100/100	100/100
実施例3	100/100	100/100
実施例4	100/100	100/100
比較例1	0/100	0/100
比較例2	100/100	100/100
比較例3	100/100	100/100
比較例4	92/100	24/100

【0073】表1に示した結果から、本発明による実施

例1～4で得た電子写真用感光体、ポリエステル系樹脂

を単独で用いた比較例2で得た電子写真用感光体、及びビフェニルフルオレン骨格を有さない通常のポリエステル系樹脂とポリカーボネート系樹脂を混合して用いた比較例3で得た電子写真用感光体は、何れも基板と感光層との間の接着性に優れていることが理解できる。一方、電子写真用感光体の結着樹脂として良く用いられるポリカーボネート系樹脂やアクリル樹脂を単独で用いた比較例1及び比較例4で得た電子写真用感光体は、基板と感光層との間の接着性が悪く、特にポリカーボネート系樹脂を単独で用いた場合は全く実用的でないことが理解できる。

【0074】（電気特性）各実施例及び各比較例で得た電子写真用感光体の電気特性を評価するために、各電子写真用感光体について、静電組写試験装置（川口電機製作所社製の「EPA-8100」）を用いて、静電特性を測定した。測定方法は、まず電子写真用感光体を暗所で印加電圧6kVのコロナ放電により帯電させ、この

直後の表面電位を初期電位 V_0 として、帯電能の評価に用いた。次に、暗所に10秒間放置した後の電位を測定し、 V_{10} とした。ここで、 V_{10}/V_0 によって電位保持能を評価した。次いで、780nmの単色光で、その表面における露光強度が $1\mu W/cm^2$ になるように設定し、感光層に光照射を15秒間行い、表面電位の減衰曲線を記録した。ここで15秒後の表面電位を測定し、それを残留電位 V_R とした。また、光照射により表面電位が V_{10} の1/2に減少するまでの露光量を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ として感度を評価した。更に、帯電後3000ルクスの白色光を0.1秒照射して降電する工程を1秒ごとに100回繰り返した直後に、同じ測定を行って、繰り返し特性の評価を行った。これらの結果を表2にまとめて示した。

【0075】

【表2】

感光体	測定	V_0 [V]	V_{10}/V_0	V_R [V]	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)
実 施 例	1 初 期	777	0.92	26	3.5
	繰返後	773	0.90	33	3.7
	2 初 期	790	0.96	30	3.6
	繰返後	784	0.92	38	3.9
	3 初 期	781	0.92	26	3.6
	繰返後	775	0.89	35	3.7
	4 初 期	784	0.94	31	3.7
	繰返後	779	0.91	39	4.0
比 較 例	1 初 期	782	0.93	27	3.6
	繰返後	780	0.90	34	3.8
	2 初 期	737	0.88	32	3.5
	繰返後	714	0.80	43	4.0
	3 初 期	803	0.96	67	3.6
	繰返後	796	0.90	108	4.4
	4 初 期	705	0.87	42	4.2
	繰返後	671	0.76	61	4.7

【0076】表2に示した結果から、本発明の実施例1～4で得た電子写真用感光体は、ポリカーボネート系樹脂を単独で用いた比較例1の電子写真用感光体と比較して、初期感度特性、繰り返し特性等においても全く遜色のないものであることが理解できる。一方、比較例2で得たポリエステル系樹脂を単独で用いた電子写真用感光

体は、各実施例で得た電子写真用感光体と比較して、帯電特性と残留電位がやや劣っていることが理解できる。また、本発明で使用するポリエステル系樹脂以外の汎用ポリエステル系樹脂を用いた比較例3で得た電子写真用感光体は、ポリカーボネート系樹脂との相溶性が悪いため、その添加量を少なくしたにも拘わらず、残留電位と

繰り返し後の感度が非常に劣っていることが理解できる。更に、一般的な電子写真用感光体の結着樹脂として広く利用されているアクリル系樹脂を単独で用いた比較例4の電子写真用感光体は、各実施例で得た電子写真用感光体と比較して、全ての特性項目において、大きく劣っていることが理解できる。

【0077】

【発明の効果】本発明の電子写真用感光体は、擦限強度と正帯電における電気的特性に優れ、繰り返し特性も良

好な、実用上好ましい電子写真用感光体である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真用感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生材料
- 3 電荷輸送材料／結着樹脂
- 4 感光層

【図1】

